WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Būro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 03507 (51) Internationale Patentklassifikation 4: B01D 53/34 A1 (43) Internationales 18. Juni 1987 (18.06.87) Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP86/00698

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Dezember 1986 (02.12.86)

(31) Prioritätsaktenzeichen:

P 35 43 442.2 P 36 08 315.1

(32) Prioritätsdaten:

9. Dezember 1985 (09.12.85) 13. Mārz 1986 (13.03.86)

(33) Prioritätsland:

(71)(72) Anmelder und Erfinder: HÖLTER, Heinz [DE/DE]; Beisenstrasse 39-41, D-4390 Gladbeck (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGELBÜSCHER, Heinrich [DE/DE]; Marcq-en-Baroeul-Strasse 60, D-4390 Gladbeck (DE). GRESCH, Heinrich [DE/DE]; Franz-Lehar-Strasse 25, D-4600 Dortmund-Wickede (DE). DEWERT, Heribert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 23, D-4390 Gladbeck (DE).

(74) Anwalt: SPALTHOFF, Adolf; Pelmanstrasse 31, Postfach 34 02 20, D-4300 Essen 1 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), CD (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), CD (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), CD (europäische SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SIMULTANEOUS SO2 AND NOX DRY ABSORPTION, PREFERABLY DOWNSTREAM OF COAL BO-ILERS, IN PARTICULAR FLUIDIZED BED FURNACES AND FLUE DUST CLOUDS.

(54) Bezeichnung: SIMULTANE SO2- UND NOX- TROCKENABSORPTION VORZUGSWEISE HINTER KOHLE-KESSELN, INSBESONDERE WIRBELSCHICHTFEUERUNGEN UND FLUGSTAUBWOLKEN

(57) Abstract

It is known that the addition of, for example, limestone or dolomite, quick-lime or dolomite lime, calcium hydrate or dolomite hydrate, to coal or to the heating oil of furnaces, in particular fluidized bed furnaces, reduces the SO2, HCl and HF pollution contained in the fumes emitted. It has now been found surprisingly that in the 350-450°C range particles of suitably pre-treated calcium-containing sorbents can be blown in or fluidized. The sorbent particles of quick-lime or dolomite lime produced by calcination of limestone or dolomite or calcium (aluminium) silicates in the fluidized bed display a special porous structure with a pore diameter of around 10 nm (ten millionths of a mm). A carrier which is expanded in this manner, for example fluidized bed calcinated lime or calcium hydrate produced with steam, but always enriched with ammonium salts, is brought to the pre-determined temperature range of 350 to 450°C so that not only are the acid components such as SO2, HCl, HF bound, but also the reduction of nitrogen oxides to nitrogen and steam by the ammonia released is effected without the combustion of ammonia into newly-formed nitrogen oxides.



(57) Zusammenfassung

Es ist bekannt, dass die Zugabe von z.B. Kalkstein oder Dolomit, von Branntkalk oder Dolomitkalk, von Kalk- oder Dolomithydrat zur Kohle oder dem Heizöl von Feuerungen, insbesondere der Wirbelschichtfeurung, die SO₂-, HCl- und HF- Belastungen im Rauchgasstrom mindert. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass im Temperaturbereich von 350 - 450 Grad C Teilchen geeignet vorbehandelter calciumhaltiger Sorbentien eingeblasen oder gewirbelt werden. Die Sorbensteilchen aus Branntkalk oder Dolomitkalk, hergestellt durch Calcinierung von Kalkstein oder Dolomit oder Calcium(aluminium)silikaten in der Wirbelschicht, weisen eine besondere Porenstruktur mit Porendurchmesser um 10 nm (zehn millionstel mm) auf. Ein so geblähter Trägerstoff, z.B. wirbelschichtcalcinierter Kalk oder mittels Wasserdampf entstandenes Kalkhydrat, jedenfalls aber mit Ammoniumsalzen angereichert, wird dem vorgegebenen Temperaturbereich von 350 bis 450 Grad C zugeführt, so dass nicht nur die sauren Bestandteile, wie SO₂, HCl, HF gebunden werden, sondern auch durch freigesetztes Ammoniak die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff und Wasserdampf erfolgt unter Vermeidung der Verbrennung von Ammoniak zu neuerlichen Stickoxiden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
Belgien	HU	Ungam	NO	Norwegen
•	Π	Italien	RO	Rumānien
	JP	Japan	SD	Sudan
	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
	KR	Republik Kores	SN	Senegal
- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	LI	Liechtenstein	รบ	Soviet Union
Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
		Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
		Medagaskar		- .
Finnland	MIL	Mali		
	Australien Barbados Belgien Bulgarien Benin Brasilien Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Kamerun Deutschland, Bundesrepublik Dänemark	Australien GA Barbados GB Belgien HU Bulgarien IT Benin JP Brasilien KP Zentrale Afrikanische Republik KR Kongo LI Schweiz LK Kamerun LU Deutschland, Bundesrepublik MC Dänemark MG	Australien GA Gabun Barbados GB Vereinigtes Königreich Belgien HU Ungam Bulgarien IT Italien Benin JP Japan Brasilien KP Demokratische Volksrepublik Korea Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea LI Liechtenstein Schweiz LK Sri Lanka Kamerun LU Luxemburg Deutschland, Bundesrepublik MC Monaco Dinemark MG Madagaskar	Australien GA Gabun MW Barbados GB Vereinigtes Königreich NL Belgien HU Ungam NO Bulgarien IT Italien RO Benin JP Japan SD Brasilien KP Demokratische Volksrepublik Korea SR Zentrale Afrikanische Republik KR Republik Korea SN Kongo LI Liechtenstein SU Schweiz LK Sri Lanka TD Schweiz LK Sri Lanka TD Eunstehland, Bundesrepublik MC Monaco US Dänemark MG Madagaskar



- 1 -

"Simultane SO-2- und NO-x-Trockenabsorption vorzugsweise hinter Kohlekesseln, insbesondere Wirbelschichtfeuerungen und Flugstaubwolken"

Es ist bekannt, daß die Zugabe von z.B. Kalkstein oder Dolomit, von Branntkalk oder Dolomitkalk, von Kalk- oder Dolomithydrat zur Kohle oder dem Heizöl von Feuerungen, insbesondere der Wirbelschichtfeuerung, die SO-2-4 HCl- und HF-Belastungen im Rauchgasstrom mindert.

In der Literatur ist vielfach beschrieben worden, daß mit Calcium-haltigen Sorbentien die Einbindung von SO-2, HCl, HF und ähnlichen sauren Schadstoffen im Temperaturbereich von 800 - 900 Grad C zweckdienlich wäre.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß mit hochaktivem Branntkalk oder Dolomitkalk in diesem Temperaturbereich keineswegs die optimale Schadstoffbindung abläuft. Vielmehr wird mit solchen modifizierten Sorbentien diese in einem Temperaturbereich zwischen 350 bis 450 Grad C erreicht.

Es wurde nämlich gefunden, daß die Porendurchmesser der geeignet vorbehandelten Sorbensteilchen bei 10 nm und nicht
wie bisher bei 100 nm liegen und somit glinstigere Entschwefelungswirkung mit einem Optimum bei 400 Grad C zeigen.
Auch die aktive Oberfläche wird von bisher 5 m-2/g auf
50 m-2/g gesteigert.

Zusätzlich wird die Absorption durch Zugabe von feinversprühtem Wasser, vorzugsweise Dampf unter diesen Bedingunggen verbessert, da eine Oberflächenvergrößerung der Sorbensteilchen auftritt: Aus Branntkalk/Dolomitkalk entsteht via Kalk-/Dolomithydrat ein Kalk-/Dolomitkalk von vergrößerter Oberfläche.

Weiterhin wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, insbesondere bei Wirbelbettfeuerungsanlagen und Kohlefeuerungsanlagen im Staubwolkenbereich das feste Entschwefelungsmittel mit Ammoniumsalzen zu versetzen, um in der thermischen Zone bei 350 - 450 Grad C eingeblasen, gasförmiges Ammoniak freizusetzen, das bei diesen Temperaturen als Reduktionsmittel für Stickoxide wirkt mit den Produkten Stickstoff und Wasserdampf. Bei den bisherigen Arbeitstemperaturen von 800 Grad C würde freigesetztes Ammoniak mit dem anwesenden Sauerstoff verbrennen und so Stickoxide bilden anstatt diese - wie hier bei 400 Grad C - zu vernichten.

- 3 -

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur "simultanen Trocken-Absorption von SO-2/
Reduktion von NO-x", dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich von 350 - 450 Grad C Teilchen geeignet vorbehandelter calciumhaltiger Sorbentien eingeblasen oder gewirbelt werden. Die Sorbensteilchen aus Branntkalk oder
Dolomitkalk, hergestellt durch Calcinierung von Kalkstein
oder Dolomit oder Calcium(aluminium)silikaten in der Wirbelschicht, weisen eine besondere Porenstruktur mit Porendurchmesser um 10 nm (zehn millionstel mm) auf.

- 4 -

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein so "geblähter" Trägerstoff, z.B. wirbelschichtcalcinierter Kalk oder mittels Wasserdampf entstandenes Kalkhydrat, jedenfalls aber mit Ammoniumsalzen angereichert, dem vorgegebenen Temperaturbereich von 350 bis 450 Grad C zugeführt wird und somit nicht nur die sauren Bestandteile wie SO-2, HCl, HF gebunden werden, sondern auch durch freigesetztes Ammoniak (NH-3) die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff und Wasserdampf erfolgt unter Vermeidung der Verbrennung von Ammoniak zu neuerlichen Stickoxiden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00698

L CLASSISTEATION OF SURJECT MATTER Of several describeation combain anniv Indicata sill 6															
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC															
1															
Int.	cl. T	В	01	D	53/34										_
II. FIELDS	II. FIELDS SEARCHED														
					Mini	mum Documen	tation S	iearch	ed 7						_
Classification	on System						Classific	ation	Symbo	ate					_
		1													
	-, 4			_	E2/00										
Int.	CI.	B	01	ע	53/00								<u>. </u>		_
						earched other ti ich Documents									-
			<u>. </u>	to th	e Extent that su	en Documents	are inc	iuuau i	ıı uro ı						-
															-
										•					
W 505	MENSO 4		SIDES	ED 1	O BE RELEV	ANT P									
Category •						ion, where appr	ropriate,	, of the	relov	ent pas	38ges 12	R	elevant t	o Ciaim No. 13	
A						E. POWE						1 :	1		
^						colum					,				-
			2011	_ •	, - , - ;			-						•	
A	DE.	A,	25	324	71 (MI	rsubish:	I CE	EM)	CAI	L					
	INDU	ST	RIE	s I	TD) 29	January	y 19	76	see	e c	laims		1,2	•	
	1-5														- }
															-
A						RGWERKS							1,2		
	26 N	ov	emb	er	1981, %	see cla	im 1	-; }	line	es 4	4,5				
															- 1
															- 1
. 1	! !											-			
											_				ŀ
1											-				1
į	1				•							ĺ			- }
[1
															- [
	į														
	<u>!</u>														_
* Specia	 Special categories of cited documents: 10 "T" later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not cited to understand the principle or theory underlying the 														
CON	nsidered to	De 01	parec	:UIBT F	STOASUCO			toven	tion						
filin	"E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to							to I							
l whi	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step which is cited to establish the publication date of another and particular relevance: the claimed invention														
cita	citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document.							19							
oth	other means ments, such combination being obvious to a person_skilled														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family															
IV. CERT	TFICATIO	Ń													
Date of the Actual Completion of the International Search Date of Mailing of this International Search Report						rt	ļ								
7 Apr	7 April 1987 (07.04.87) 15 May 1987 (15.05.87)						- 1								
International Searching Authority Signature of Authorized Officer															
	International Section (1997)														
EUROPEAN PATENT OFFICE															

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 86/00698 (SA 15679)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/04/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date		
US-A- 4424197	03/01/84	US-A-	4552683	12/11/85		
DE-A- 2532471	29/01/76	NL-A- FR-A,B GB-A- JP-A- JP-A-	7508611 2299071 1455809 51012377 51013374	22/01/76 27/08/76 17/11/76 30/01/76 02/02/76		
DE-A- 3018743 .	26/11/81	None		· .		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akténzeichen PCT/EP 86/00698

I. KLA	I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mahreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) 6						
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC							
Int. CI 4. B 01 D 53/34							
II. RECI	HERCHIERT	E SACHGEBIETE					
	Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷						
Klassifika	tionssystem						
Int. Cl.4							
•	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiere fallen ⁸						
٠				·			
IIL EINS	CHLÄGIGF	VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹					
Art*	Kennzeich	nnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13			
A		A, 4424197 (B.E. POWELL) siehe Ansprüche 1-3,5,8	3. Januar 1984	1			
A	DE,	1,2					
A	DE,	1,2					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen st meldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mut verständnis des der Er lundung zugrundeliegenden Prioritätsdatum veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genammen Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefuhrt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie in "%" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Paten							
IV. BES	CHEINIGUN	3					
		usses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recher	chenberichts			
	7. April 1987 15 MAY 1987						
Inter	Internationale Recherchenbehorde Unterschrift des bevollmachtigten Bediensteten						
	Europäisches Patentamt						

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00698 (SA 15679)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/04/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung	Mitglied(er Patentfamil	Datum der Veröffent- lichung	
US-A- 4424197	03/01/84	US-A- 4	552683	12/11/85
DE-A- 2532471	29/01/76	FR-A,B 2 GB-A- 1 JP-A- 51	508611 299071 455809 012377 013374	22/01/76 27/08/76 17/11/76 30/01/76 02/02/76
DE-A- 3018743	26/11/81	Keine		

PUB-NO:

WO008703507A1

DOCUMENT-IDENTIFIER:

WO 8703507 A1

TITLE:

SIMULTANEOUS SO2 AND NOX DRY ABSORPTION, PREFERABLY DOWNSTREAM OF COAL BOILERS, IN PARTICULAR FLUIDIZED BED

FURNACES AND FLUE DUST CLOUDS.

PUBN-DATE:

June 18, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
HOELTER, HEINZ DE
IGELBUESCHER, HEINRICH DE
GRESCH, HEINRICH DE
DEWERT, HERIBERT DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
DE

HOELTER HEINZ

APPL-NO: EP08600698

APPL-DATE: December 2, 1986

PRIORITY-DATA: DE03543442A (December 9, 1985)

INT-CL (IPC): B01D053/34

EUR-CL (EPC): B01D053/60

US-CL-CURRENT: 95/129, 95/137

ABSTRACT:

It is known that the addition of, for example, limestone or dolomite, quick-lime or dolomite lime, calcium hydrate or dolomite hydrate, to coal or to the heating oil of furnaces, in particular fluidized bed furnaces, reduces the SO2, HCl and HF pollution contained in the fumes emitted. It has now been found surprisingly that in the 350-450<o>C range particles of suitably pre-treated calcium-containing sorbents can be blown in or fluidized. The sorbent particles of quick-lime or dolomite lime produced by calcination of limestone or dolomite or calcium (aluminium) silicates in the fluidized bed display a special porous structure with a pore diameter of around 10 nm (ten millionths of a mm). A carrier which is expanded in this manner, for example fluidized bed calcinated lime or calcium hydrate produced with steam, but always enriched with ammonium salts, is brought to the pre-determined temperature range of 350 to 450<o>C so that not only are the acid components such as SO2, HCl, HF bound, but also the reduction of nitrogen oxides to nitrogen and steam by the ammonia released is effected without the combustion of ammonia into newly-formed nitrogen oxides.